

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ **2 474 568** ⁽¹³⁾ C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C07C 13/62 \(2006.01\)](#)[C07C 13/64 \(2006.01\)](#)[C07C 13/70 \(2006.01\)](#)[C07C 2/86 \(2006.01\)](#)[C07C 1/20 \(2006.01\)](#)[C07D 333/10 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.08.2016)

(21)(22) Заявка: [2011134174/04](#), 12.08.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.08.2011

(45) Опубликовано: [10.02.2013](#) Бюл. № 4(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Swager, T.M., "Fluorescent porous
polymer films as TNT Chemosensors:
Electronic and Structural Effects", J. Am.
Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873. US
0007700366 B2, 20.04.2010. RU 2118954 C1,
20.09.1998.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности,
Т.В. Маркс

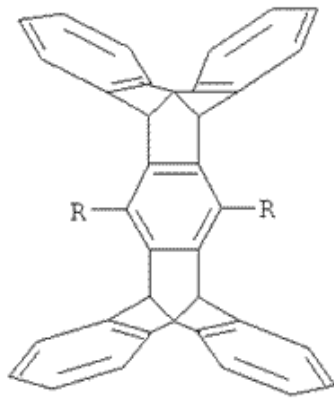
(72) Автор(ы):

Зырянов Григорий Васильевич (RU),
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),
Слепухин Павел Александрович (RU),
Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),
Чупахин Олег Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU),
Общество с ограниченной
ответственностью "Сфера" (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ [1.1.1^b.1.1] ПЕНТИПТИЦЕНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения 1,4-дизамещенных [1.1.1^b.1.1]
пентиптиценов

$R = C\equiv C-Ar$; тиенил-2. Способ включает взаимодействие пентиптиценхинона с литиевыми производными гетаренов и ацетиленов с последующей ароматизацией восстанавливающим агентом. При этом способ характеризуется тем, что в качестве восстанавливающего агента используют цинковую пыль в уксусной кислоте. Использование настоящего способа позволяет увеличить выход конечного продукта, также способ является более простым и привлекательным с экологической точки зрения и не требует использования дорогих катализаторов. 2 пр., 3 табл.

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области синтеза 1,4-дизамещенных

[1.1.1^b.1.1]пентиптиценов, обладающих сенсорными свойствами, и предназначенных для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции - означенных сенсоров при контакте с молекулами нитроароматических соединений. Изобретение может быть использовано для синтеза сенсоров, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д.), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

Уровень техники

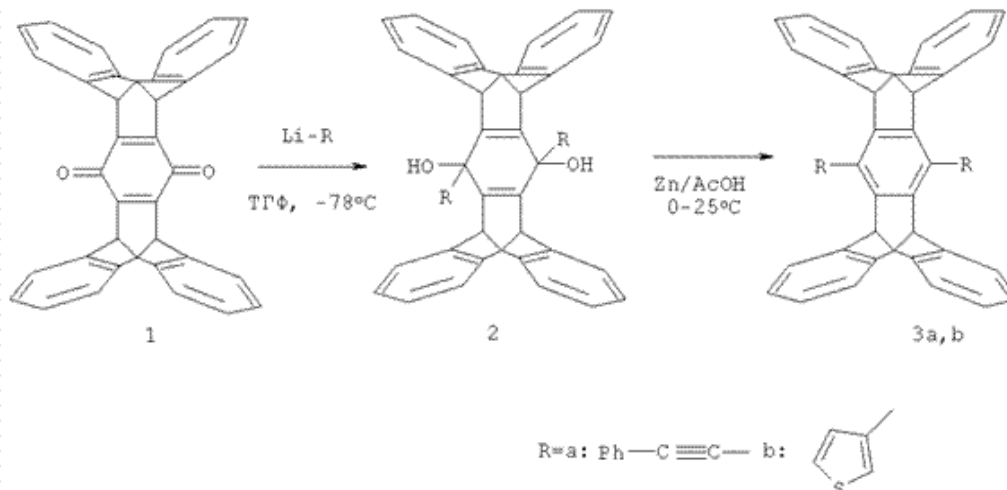
Имеются данные о способе получения диэтинилпентиптиценов действием литиевых солей замещенных алкинов на пентиптиценхиноны, однако этим способом заявленные соединения (3) не были получены. (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386).

Альтернативным способом получения соединений (3) являются взаимодействие дигалогензамещенных пентиптиценов с (гет)арилборными кислотами (реакция Судзуки). Недостатком метода является низкая синтетическая доступность исходных дигалогензамещенных пентиптиценов (Jye-Shane Yang and Ching-Wei Ko "Pentiptycene Chemistry: New Pentiptycene Building Blocks Derived from Pentiptycene Quinones" J. Org. Chem. 2006, vol. 71, pp.844-847; Jye-Shane Yang, Jyu-Lun Yan, Ying-Xue Jin, Wei-Ting Sun and Ming-Che Yang "Synthesis of New Halogenated Pentiptycene Building Blocks" Org. Lett. 2009, vol 11, pp.1429-1432).

Другим способом получения соединений (3) является реакция Дильса-Альдера между антраценом и 1,4-диарил-2,5-дигалогензамещенными бензолами в присутствии сильных оснований, таких как *tert*-BuOK. Данный метод также ограничен синтетической доступностью 1,4-галоген-2,5-ди(гет)арилбензолов и сравнительно невысоким выходом конечных продуктов (20-30%) (Zyryanov, Grigory V.; Palacios, Manuel A.; Anzenbacher, Pavel, Jr. "Simple molecule-based fluorescent sensors for vapor detection of TNT". Org. Lett., 2008, 70(77), 3681-3684).

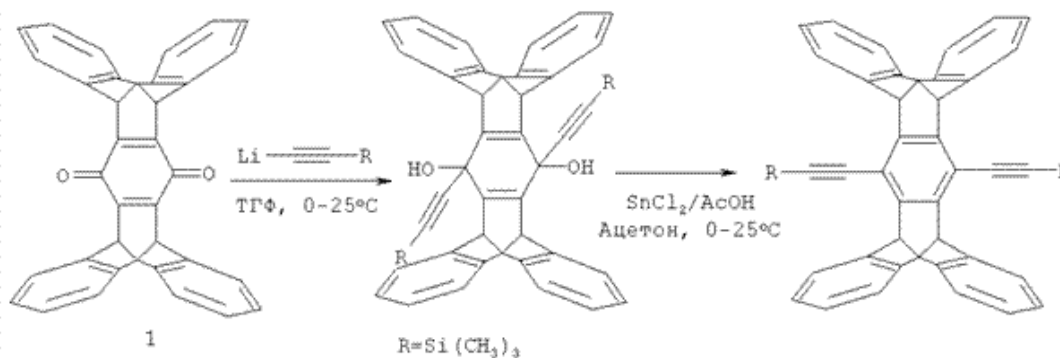
Сущность изобретения

Предлагается новый способ получения 1,4-дизамещенных пентиптиценов (3a,b), основанный на реакции пентиптиценхинона 1, полученного по описанным процедурам с литиевыми производным фенилацетилена и 2-бромтиофена, с последующей ароматизацией полученного промежуточного аддукта (2) под действием восстановительного реагента.



В качестве прототипа выбрана реакция нуклеофильного присоединения литиевых производных замещенных алкинов с пентиптиценхиноном (1) (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386.; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am.

Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873).



Преимущества заявляемого способа:

1. Большой выход 1,4-дизамещенных пентиптиценов (60-90% против 46% по способу прототипу).
2. Предлагаемый способ более простой и более привлекательный с экологической точки зрения. В предлагаемом способе нет необходимости предварительного введения в молекулу исходного соединения галогена, а затем утилизации его из продуктов реакции.
3. В предлагаемом способе нет необходимости в использовании дорогих катализаторов и длительной выдержки реакционной массы.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записаны на приборе Bruker DRX-400, внутренний стандарт - ТМС. Масс-спектры получены на приборах "Varian MAT-311 A", ионизация потоком электронов, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, прямой ввод образцов, температура ионизационной камеры 100-300°C и на масс-спектрометре серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Бремен, Германия), оснащенный электроспрей-источником ионизации, шестипортовым краном и устройством прямого ввода kd Scientific (скорость потока 180 мкл/час). Контроль за масс-спектрометром осуществлялся с помощью программного обеспечения micrOTOFcontrol 2.3 patch 1 и HyStar 3.2 (Bruker Daltonics). Номинальное разрешение прибора 17500. Элементный анализ осуществлялся на приборе Perkin-Elmer 2400-II. Температуры плавления не корректировались. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент - этилацетат, проявление - УФ-светом.

Синтез 1,4-дизамещенных пентиптиценов 3

В трехгорлой колбе на 150 мл под слоем сухого аргона к раствору пентиптиценхинона (Yang, J.-S.; Lee, C.-C.; Yau, S.-L.; Chang, C.-C.; Lee, C.-C.; Leu, J.-M. J. Org. Chem. 2000, 65, 871) 0.23 г (0.5 ммоль) в сухом свежеперегнанном ТГФ (50 мл) при -78°C прикапывают свежеприготовленный раствор литиевой соли соответствующего субстрата в 50 мл сухого свежеперегнанного ТГФ. Полученный раствор оставляют при комнатной температуре на 12 часов, после чего добавляют к раствору 1М HCl (25 мл) при 0°C, органический слой экстрагируют диэтиловым эфиром (3×50 мл). Объединенные органические экстракты промывают водой (3×50 мл), насыщенным раствором NaCl (25 мл), сушат над MgSO_4 , отфильтровывают и упаривают. Полученный остаток растворяют в 15 мл ТГФ и 15 мл уксусной кислоты и 1 мл триметилсилилхлорида. При интенсивном перемешивании при 0°C добавляют 0.3 г (4.5 ммоль) цинковой пыли в течение 1 часа. Полученную суспензию выдерживают при 25°C в течение 24 часов. Упаривают досуха, полученный остаток растворяют в воде (30 мл), экстрагируют этилацетатом (3×40 мл). Органический слой промывают водой (3×10 мл), насыщенным раствором NaCl (25 мл), сушат над MgSO_4 , отфильтровывают и упаривают. Хроматографирование с использованием 10% ацетона в гексане приводит к продукту реакции с выходами 60-90%.

1,4-бис(фенилэтинил)пентиптицен 3a. Тпл > 250°C; Выход 70%. ЯМР ^1H спектр в CDCl_3 , δ , м.д. 5.91 (ус, 4H, CH), 6.96-7.00 (дд, 8H, ArH), 7.39-7.42 (м, 8H, ArH), 7.51-7.59 (м, 6H, ArH), 7.81-7.83 (м, 4H, ArH), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ =52.3, 123.8, 125.3, 128.7, 131.8, 143.9, 144.9, 159.8. EI-MS 630 (100%). Найдено: C - 95.45, H - 4.54%. Брутто-формула - $\text{C}_{50}\text{H}_{30}$. Вычислено: C - 95.21, H - 4.79%.

1,4-бис(тиенил-2)пентиптицен 3b Тпл > 250°C; Выход 78%. ЯМР ^1H спектр в CDCl_3 , δ , м.д. 6.03 (с, 2H, CH), 7.02-7.05 (м, 8H, AB), 7.03 (с, 2H, HetH), 7.05-7.07 (м, 2H, HetH), 7.19-7.21 (м, 2H, HetH), 7.39-7.42 (м, 8H, A'B'). ESI-MS 595.1560 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Найдено: С - 84.99, Н - 4.33, S 11.12%. Брутто-формула - $C_{42}H_{26}S_2$. Вычислено: С - 84.81, Н - 4.41%, S - 10.78%.

Заявляемое соединение представляет собой бесцветные кристаллические высокоплавкое (более 250°C) вещества, растворимые в ацетоне, диметилформамиде, диметил-сульфоксиде, малорастворимое в метаноле, нерастворимое в бензоле, хлороформе и большинстве апротонных растворителей.

Визуальное обнаружение нитроароматических соединений с использованием заявляемых соединений (3)

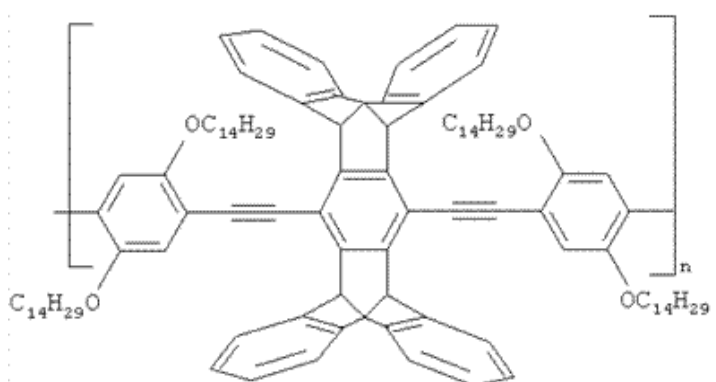
Изучение взаимодействия заявляемых соединений с нитроароматическими соединениями проводили в растворах сухого хлористого метилена в концентрациях сенсора $(1-10) \cdot 10^{-6}$ М в зависимости от значения коэффициента абсорбции по данным УФ ($A \leq 0.1$). Флуоресцентное титрование проводили, используя растворы нитроароматических соединений в концентрациях: нитробензол (НБ), 0.1 М; 2,4-динитротолуол (ДНТ) 0.05М; 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), 0.02М. Критерием для оценки эффективности заявленных соединений и прототипа являлось значение относительной константы Стерн-Вольмера - константы тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса заявленных соединений и нитроароматических соединений и выражаемой уравнением

$$I_0/I = 1 + K_{SV} \cdot [Q],$$

где I_0, I - интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (quencher); Q - концентрация нитроароматического соединения, моль/л; K_{SV} - значение константы, $(\text{моль/л})^{-1}$

Значения констант тушения флуоресценции соединения 3а	
	K^a_{SV}, M^{-1} 3а
НБ	0.57×10^3
2,4-ДНТ	1.21×10^3
ТНТ	1.51×10^3

Фотофизические характеристики соединения 3а			
Абсорбция λ_{max} , нм (ϵ)	Эмиссия λ_{max} , нм	Φ	τ , (10^{-9} s)
323 ($1.0 \cdot 10^3$)	373	0.72	3.7

Значения констант тушения флуоресценции соединения, полученного по способу-прототипу.	
	
	K^a_{SV}, M^{-1}
НБ	0.31×10^3
2,4-ДНТ	1.04×10^3
ТНТ	1.47×10^3

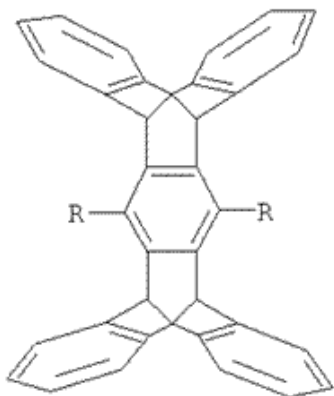
Предложенный способ синтеза является более эффективным по сравнению с описанными в литературе способами.

Техническим результатом изобретения является новый способ получения соединений (3), которые были применены для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Соединения (3) продемонстрировали более высокую чувствительность к обнаружению нитроароматических соединений в аналогичных условиях по сравнению с соединением, полученным по способу-прототипу. Величины полученных констант тушения флуоресценции (они же константы комплексообразования) демонстрируют для соединений (3) способность к

обнаружению нитроароматических соединений, находящихся в органических растворах в 1.05-1.80 раза более низких концентрациях.

Формула изобретения

Способ получения 1,4-дизамещенных [1.1.1^b.1.1] пентиптиценов



R = C≡C-Ar; тиенил-2, включающий взаимодействие пентиптиценхинона с литиевыми производными гетаренов и ацетиленов с последующей ароматизацией восстанавливающим агентом, отличающийся тем, что в качестве восстанавливающего агента используют цинковую пыль в уксусной кислоте.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **13.08.2013**

Дата публикации: [10.07.2014](#)